

Изучение матричной изоляции атомов азота в твердом N_2

Ю. А. Дмитриев, Р. А. Житников

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, РАН,
Россия, 194021, г. С. Петербург, ул. Политехническая, 26
E-mail: dmitr@inep.as.ru*

Статья поступила в редакцию 6 августа 1997 г., после переработки 10 декабря 1997 г.

Исследован процесс матричной изоляции методом конденсации из газовой фазы атомов азота в твердом N_2 . Для изменения в широких пределах потоков атомов и молекул азота на поверхность образца были использованы смеси N_2 -He различного состава, пропускавшиеся через зону газового разряда. Обнаружен рост ширины линий ЭПР атомов N в N_2 при уменьшении потока азота из разряда на холодную подложку. Показано, что этот рост связан с увеличением концентрации атомарного азота в матрице, приводящим к увеличению диполь-дипольного взаимодействия между атомами. Установлено, что определяющее влияние на увеличение концентрации матрично изолированных атомов в наших экспериментах оказывает уменьшение рекомбинации атомов при диффузии на поверхности образца вследствие уменьшения поверхностной плотности этих атомов. Обнаружено, что при постоянном потоке атомов из разряда концентрация их в матрице увеличивается с увеличением интенсивности разряда, достигая насыщения. Зависимость концентрации от интенсивности разряда объяснена изменением степени диссоциации молекулярного азота в разряде.

Досліджено процес матричної ізоляції методом конденсації із газової фази атомів азоту в твердому N_2 . Для змінювання у широких границях потоків атомів та молекул азоту на поверхню зразка було використано суміші N_2 -He різного складу, які пропускалися крізь зону газового розряду. Виявлено зростання ширини ліній ЕПР атомів N в N_2 при зменшенні потоку азоту із розряду на холодну підкладку. Показано, що це зростання пов'язано із збільшенням концентрації атомарного азоту в матриці, що приводить до збільшення диполь-дипольної взаємодії між атомами. Установлено, що визначальний вплив на збільшення концентрації матрично ізолюваних атомів в наших експериментах виявляє зменшення рекомбінації атомів при дифузії на поверхні зразка внаслідок зменшення поверхневої густини цих атомів. Виявлено, що при постійному потоці атомів із розряду концентрація їх в матриці збільшується із збільшенням інтенсивності розряду, досягаючи насичення. Залежність концентрації від інтенсивності розряду пояснено змінням ступені дисоціації молекулярного азоту в розряді.

PACS: 76.30.Lh, 76.30.Rn

1. Введение

В экспериментах по матричной изоляции атомов методом конденсации из газовой фазы, в том числе и атомов N в твердом N_2 , обычно поток на подложку матричных частиц (молекул или атомов) гораздо интенсивнее потока матрично изолируемых атомов. В этих условиях процесс поверхностной диффузии и рекомбинации атомов на поверхности матрицы не играет заметной роли, так как адсорбированные атомы быстро покрываются слоями конденсирующихся матричных частиц, фиксируются и не успевают

мигрировать по поверхности. Для создания условий матричной изоляции, при которых поток матричных частиц (молекул N_2) на подложку был бы сравним или даже меньше потока матрично изолируемых атомов N, через зону газового разряда на подложку нами пропускался не чистый азот, а газовая смесь N_2 -He. При большом разбавлении азота гелием степень диссоциации молекул азота сильно возрастает, достигая 100% при очень малых концентрациях N_2 в He. Поскольку гелий улетучивается и откачивается из установки, это приводит к тому, что поток матричных молекул N_2 может стать

меньше потока матрично изолируемых атомов N. Путем изменения концентрации N_2 в He можно менять степень диссоциации азота, т.е. менять соотношение потоков на матричную подложку атомов и матричных частиц, и таким образом изучать влияние поверхностной диффузии и рекомбинации атомов на процесс их матричной изоляции. При этом предполагается, что концентрация атомов азота, адсорбированных на поверхности матрицы N_2 , так велика, что время их поверхностной диффузии до рекомбинации t_{rec} много меньше времени десорбции t_{des} и десорбцией можно пренебречь. В настоящей работе с помощью метода ЭПР проводится изучение процесса матричной изоляции в условиях использования газовой смеси N_2 -He с различной концентрацией азота. Использована экспериментальная установка, описанная ранее [1].

2. Экспериментальные результаты

Спектр ЭПР атомов азота, захваченных в чистом (без He) молекулярном N_2 , представляет собой триплет, обусловленный сверхтонким взаимодействием электронного состояния $^4S_{3/2}$ с ядром со спином $I = 1$, и имеет следующие параметры: константа сверхтонкой структуры (СТС) этих атомов $A = 11,85(6)$ МГц; относительный матричный сдвиг константы СТС $\Delta A/A_{\text{fr}} = 13,4(6)\%$, где $A_{\text{fr}} = 10,45$ МГц — константа СТС свободного атома азота; g -фактор $g = 2,00201(12)$; ширина линии, измеренная между точками экстремума производной $\Delta H = 0,49(3)$ Гс. Для исключения влияния на ширину линии электронного диполь-дипольного взаимодействия между атомами N обеспечивалась малая концентрация атомов в образце, для чего осаждался газ, пропущенный через слабый импульсный разряд с периодом $\theta = 500$ мкс и длительностью импульса $\tau = 36$ мкс. Температура подложки в пределах $T = 1,5$ – $4,2$ К при осаждении образца не сказывалась на ширине линии. Оценка величины анизотропного (диполь-дипольного) и изотропного (контактного) взаимодействий электронного спина атома с ядерными магнитными моментами молекул, расположенных в узлах кристаллической решетки твердого молекулярного азота, дает ширину линии ЭПР $\Delta H = 0,61$ Гс, близкую к зарегистрированной нами ($\sim 0,5$ Гс).

В последующих экспериментах приготавливались газы смеси N_2 -He с различными концентрациями молекулярного азота в гелии в

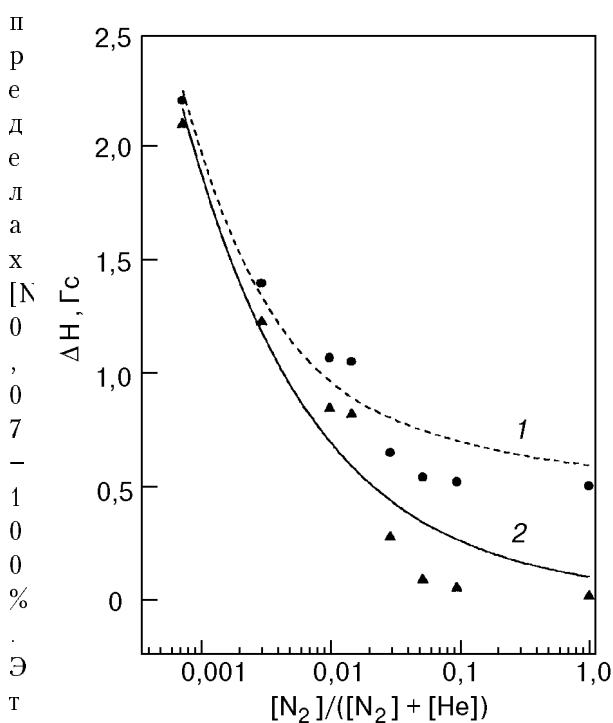


Рис. 1. Зависимость ширины линий ЭПР атомов N в матрице N_2 от концентрации молекулярного азота в газовой смеси N_2 -He в разряде: ● (кривая 1) — измеренная ширина линии; ▲ — лоренцева составляющая ширины линии (кривая 2 — аппроксимация степенной функции зависимости для лоренцевой составляющей).

смеси пропускались через импульсный разряд, параметры которого были постоянными: $\theta = 380$ мкс, $\tau = 70$ мкс. Продукты газового разряда осаждались на подложку при низкой температуре и затем изучались спектры ЭПР полученных образцов. Температура жидкого гелия, оцениваемая по давлению пара в откачиваемой гелиевой ванне, составляла $T_{\text{He}} \approx 2$ К, а температура подложки во время осаждения образца по оценкам была $T_{\text{surf}} \approx 2,5$ К. Установлено, что и константа СТС и g -фактор зарегистрированных спектров ЭПР атомов азота совпадают с соответствующими величинами для N в чистом N_2 . Это свидетельствует о том, что в результате осаждения смеси $N:N_2:He$ атомы захватываются в образующихся кристаллитах азота. В отличие от константы СТС и g -фактора ширина линий ЭПР атомов азота оказалась очень чувствительной к составу газовой смеси, пропускаемой через зону разряда на подложку. На рис. 1 приведена зависимость ширины линии ΔH от концентрации молекулярного азота в газовой смеси, т.е. от отношения $c_{N_2} = [N_2]/([N_2] + [He])$. Оказалось, что ширина линии растет при уменьшении концентрации азота в смеси.

Предположили, что такое уширение обусловлено ростом концентрации атомов азота в образце, что связано с изменением потока атомов из разряда на поверхность матрицы. Диполь-дипольное взаимодействие между электронными моментами атомов N в матрице должно давать вклад в ширину их линий ЭПР, возрастающий с увеличением концентрации этих атомов. Путем сравнения с расчетными кривыми установлено, что форма линии меняется от гауссовой (разряд в чистом азоте) до лоренцевой (уже при концентрации c_{N_2} около 1%). Это можно объяснить следующим образом. Известно [2], что при регулярном расположении уширяющих линию парамагнитных центров форма линии гауссова, а при хаотическом их расположении — лоренцева. При малой концентрации атомов линии ЭПР уширяются суперсверхтонким взаимодействием с ядерными магнитными моментами молекул матрицы, т.е. уширяющие центры расположены регулярно и поэтому линии гауссовы. При большой концентрации атомов N линия уширяется в основном за счет их электронного дипольного спин-спинового взаимодействия. При этом линия будет лоренцевой, если концентрация атомов c не превышает $0,01c_0$, где $c_0 = 1/r_0^3$, а r_0 — расстояние между ближайшими узлами кристаллической решетки матрицы [2], так как в этом случае атомы будут расположены хаотически. При большей концентрации мы приближаемся к регулярному распределению и снова возрастает вклад гауссовой компоненты [2]. Как будет видно из дальнейшего, максимальная концентрация атомов в наших образцах была порядка $0,001c_0$. Таким образом, наблюдаемое изменение формы линии подтверждает объяснение уширения линий ростом концентрации атомов N в матрице N_2 . Дополнительным подтверждением предложенного объяснения уширения линии является обнаруженное уменьшение времени спин-решеточной релаксации T_1 при уменьшении концентрации молекулярного азота в газовой смеси, из которой был получен образец. Так, при $c_{N_2} = 1$ время $T_1 = 6,9 \cdot 10^{-5}$ с, а при $c_{N_2} = 0,01$ $T_1 = 8,3 \cdot 10^{-7}$ с. Время T_1 обратно пропорционально квадрату концентрации парамагнитных центров [2]. Следовательно, концентрация атомов в образце увеличилась в 9 раз при уменьшении концентрации молекулярного азота в газовой смеси в 100 раз, т.е. примерно обратно пропорционально корню квадратному из концентрации молекулярного

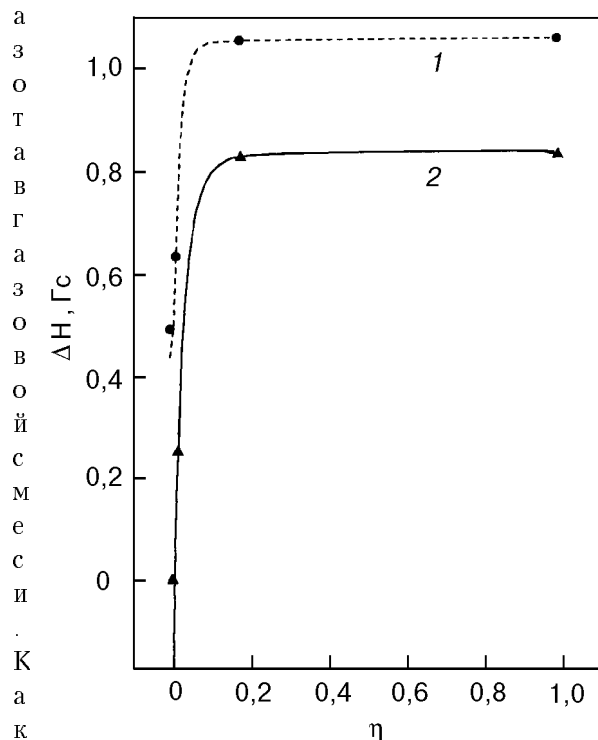


Рис. 2. Зависимость ширины линий ЭПР атомов N в матрице N_2 от интенсивности разряда: измеренная ширина линии (1); лоренцева составляющая ширины линии (2). По оси абсцисс отложена величина $\eta = \tau / (\tau + \theta)$, где τ — длительность разрядных импульсов, θ — период повторения импульсов.

Т
п
оказано далее, именно такая зависимость наблюдается и для ширины линий.

Предположим, что в нашем случае одной из причин уширения линий может быть увеличение степени диссоциации молекулярного азота, т.е. отношения $[N] / ([N] + [N_2])$, в разряде при уменьшении величины c_{N_2} . Это связано с тем, что при разбавлении N_2 гелием замедляется рекомбинация атомов азота в разряде. Для проверки этого предположения нами были поставлены опыты, в которых степень диссоциации молекул изменялась путем изменения интенсивности разряда при постоянном $c_{N_2} = 0,01$. При этом изменялась длительность τ и период θ разрядных импульсов при неизменности их амплитуды и c_{N_2} . На рис. 2 приведена зависимость ширины линии ЭПР атомов азота от интенсивности разряда, измеренной в единицах $\eta = \tau / (\tau + \theta)$, что пропорционально введенной в разряд мощности генератора. Значение $\eta = 1$ соответствует непрерывному разряду, т.е. максимальной диссоциации азота и, следовательно, максимальной концентрации атомов азота в матрице; $\eta = 0$ соответствует предельно малой мощности разряда, при которой концентрация атомов в образце настолько мала,

что влияние уширяющего электронного спин-спинового взаимодействия атомов пренебрежимо мало, т.е. уширение происходит только за счет ядерных моментов кристаллической решетки матрицы. Из рисунка видно, что ширина линии является возрастающей функцией интенсивности разряда с выходом на насыщение и, таким образом, эта зависимость качественно может быть объяснена изменением степени диссоциации молекул в разряде. Поскольку линия ЭПР в наших экспериментах уширяется двумя различными взаимодействиями, одно из которых приводит к гауссовой форме, а другое к — лоренцевой, форма результирующей линии описывается сверткой распределений Гаусса и Лоренца. Зная экспериментальную ширину линии ΔH и гауссов вклад $(\Delta H)_G = 0,49$ Гс, мы можем определить [2] лоренцеву ширину $(\Delta H)_L$, отражающую концентрацию атомов в образце. На рис. 2 также отложены точки, соответствующие значениям $(\Delta H)_L = [\Delta H^2 - (\Delta H)_G^2] / \Delta H$. Поскольку ширина лоренцевой составляющей пропорциональна концентрации парамагнитных атомов в образце [2], этот график представляет собой также зависимость концентрации захваченных атомов от интенсивности разряда. Из графика на рис. 2 также следует, что при стандартных для наших опытов параметрах разряда $\theta = 380$ мкс, $\tau = 70$ мкс, при которых была получена зависимость ширины линии от концентрации молекулярного азота в газовой смеси (рис. 1), уже для $c_{N_2} = 0,01$ наблюдается полная диссоциация молекул. Следовательно, внося вклад в уширение линии, рассмотренный нами механизм не может быть ответственным за увеличение ΔH при уменьшении c_{N_2} от величин порядка одного процента.

3. Поверхностная диффузия и рекомбинация атомов азота

Для объяснения характера зависимости, представленной на рис. 1, необходимо рассмотреть процесс захвата в матрицу N_2 атомов азота. Концентрацию атомов в образце в зависимости от их потока на поверхность будем оценивать с учетом их поверхностной рекомбинации. Упростим задачу, предполагая, что десорбцией атомов можно пренебречь. Рассмотрим следующий механизм захвата атомов в матрицу: 1) адсорбция атомов на поверхности матрицы, 2) диффузия адсорбированных атомов по поверхности, при этом часть атомов встречаются и рекомбинируют, а остальные захватываются на ступеньках островков роста и в

дальнейшем либо тоже рекомбинируют, либо захватываются в матрицу. Исходя из этой модели произведем расчет концентрации атомов N , захваченных в матрицу N_2 . Пусть I_{at} — поток атомов из разрядной трубки на поверхность образца, k_{at} — скорость захвата их на ступеньках роста, а величина, обратная этой скорости, $1/k_{at}$ — время жизни свободного атома на поверхности t_{at} относительно его захвата на ступеньку. Пусть $1/k_{mol}$ — время жизни свободной молекулы на поверхности, т.е. характерное время ее захвата на ступеньку роста. Напишем два простых уравнения баланса для количества атомов n_{at} , свободно движущихся по поверхности, и свободных молекул n_{mol} на поверхности образца для случая полной диссоциации молекул в разряде и отсутствия потока молекул на поверхность. Через a обозначим константу скорости рекомбинации атомов на поверхности. В результате получаем

$$I_{at} - k_{at}n_{at} - an_{at}^2 = 0 ; \quad (1)$$

$$\frac{1}{2}(I_{at} - k_{at}n_{at}) = k_{mol}n_{mol} . \quad (2)$$

Поскольку мы рассматриваем двухатомные молекулы, в уравнении (2) появляется коэффициент $1/2$.

В соответствии с принятой моделью атомы N захватываются на ступеньках, представляющих собой границу роста второго слоя плотноупакованных шаров (ГЦК решетка молекулярного азота при гелиевых температурах), а затем атом диффундирует в угол ступеньки роста, где он имеет шесть ближайших соседей. Тогда концентрация атомов в образце описывается следующим уравнением:

$$C_{at} = \frac{k_{at}n_{at}(1 - C_{at})^6 p_m^6}{[I_{at} + k_{at}n_{at}(1 - C_{at})^6 p_m^6] / 2 + I_{mat}} . \quad (3)$$

Соотношение (3) справедливо для более общего случая, когда диссоциация в разряде является неполной и на поверхность образца дополнительно подается поток молекул I_{mat} . В уравнении приняты следующие обозначения: C_{at} — концентрация атомов в образце, определяемая как отношение числа матрично изолированных атомов к общему числу частиц (молекул и матрично изолированных атомов) в образце; p_m — вероятность того, что попадающая на ступеньку роста частица окажется молекулой, появившейся в результате рекомбинации на поверхности, или молекулой из разряда, т.е.

$$p_m = \frac{k_{\text{mol}} n_{\text{mol}} + I_{\text{mat}}}{k_{\text{mol}} n_{\text{mol}} + k_{\text{at}} n_{\text{at}} + I_{\text{mat}}},$$

где в числителе — поток молекул на ступеньки роста, а в знаменателе — общий поток частиц (включая атомы и молекулы) на эти ступеньки. В выражении (3) числитель дроби представляет собой число атомов, захватываемых в матрицу в единицу времени, которое равно потоку атомов в места роста $k_{\text{at}} n_{\text{at}}$, умноженному на вероятность отсутствия рекомбинации в углу ступеньки для находящегося там атома. Эта вероятность определяется как произведение вероятности отсутствия захваченного атома среди шести соседей ступеньки на вероятность того, что следующие шесть соседей будут молекулами. Знаменатель в (3) — это число узлов решетки, занимаемых в единицу времени молекулами и атомами.

Значения n_{at} определяются из уравнения (1) и выражение для p_m принимает вид

$$p_m = \frac{I'_{\text{at}} - \sqrt{1 + 2I'_{\text{at}}} + 1 + 2I'_{\text{mat}}}{I'_{\text{at}} + \sqrt{1 + 2I'_{\text{at}}} - 1 + 2I'_{\text{mat}}},$$

где $I'_{\text{at}} = 2I_{\text{at}} a / k_{\text{at}}^2$, $I'_{\text{mat}} = 2I_{\text{mat}} a / k_{\text{at}}^2$, или, вводя обозначение $2a / k_{\text{at}}^2 = at_{\text{at}}^2 / 0,5 = 1/q$, запишем

$$I'_{\text{at}} = \frac{I_{\text{at}}}{q}, \quad I'_{\text{mat}} = \frac{I_{\text{mat}}}{q}.$$

Поскольку максимальное значение C_{at} не может превышать величину $\sim 0,1$ (атомы, находящиеся в соседних узлах решетки матрицы рекомбинируют), в уравнении (3) можно положить $(1 - C_{\text{at}})^6 \approx 1 - 6C_{\text{at}}$. В результате получаем квадратное уравнение для C_{at} , решение которого имеет вид

$$C_{\text{at}} = \frac{1}{12} \left[(13 + A) - \sqrt{(13 + A)^2 - 48} \right], \quad (4)$$

где

$$A = \frac{I'_{\text{at}} + 2I'_{\text{mat}}}{\sqrt{1 + 2I'_{\text{at}}}} \left(\frac{I'_{\text{at}} + \sqrt{1 + 2I'_{\text{at}}} - 1 + 2I'_{\text{mat}}}{I'_{\text{at}} - \sqrt{1 + 2I'_{\text{at}}} + 1 + 2I'_{\text{mat}}} \right)^6.$$

Как было отмечено выше, ширина лоренцевой составляющей линий ЭПР атомов азота пропорциональна концентрации атомов в образце. Поэтому, зная экспериментальное значение $(\Delta H)_L$, можем определить концентрацию атомов в образце: $(\Delta H)_L \approx 10^{-9} \rho_{\text{at}}$, где ρ_{at} — плотность атомов [2]. Плотность молекул азота в твердом молекулярном N_2 равна $\rho_{N_2} = 2,77 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

Следовательно, для концентрации атомов получаем следующее выражение: $C_{\text{at}} \approx 4 \cdot 10^{-4} (\Delta H)_L$. Максимальное значение $(\Delta H)_L$, полученное в настоящей работе, равно 2,1 Гс, что соответствует концентрации атомарного азота $C_{\text{at}} \approx 10^{-3}$. Это означает, что в области концентраций атомов, полученных в эксперименте, величина A , определяющая C_{at} в формуле (4), много больше единицы. Тогда для C_{at} получаем

$$C_{\text{at}} \approx 2/A \quad (5)$$

или, при отсутствии потока матричного газа и полной диссоциации молекул в разряде,

$$C_{\text{at}} \approx \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{I'_{\text{at}}}} = \frac{2k_{\text{at}}}{\sqrt{I_{\text{at}} a}}, \quad (6)$$

т.е. концентрация атомов в образце обратно пропорциональна корню квадратному из потока атомов из разряда на поверхность. Следовательно, при полной диссоциации молекулярного азота в разряде и неизменной скорости потока газовой смеси на подложку получаем следующую зависимость ширины линии от примеси N_2 в смеси N_2 -He:

$$(\Delta H)_L \sim 1/\sqrt{c_{N_2}}. \quad (7)$$

Выражение вида (6) для концентрации атомов в образце, в котором a и I_{at} входят со степенью $-1/2$, а k_{at} — в первой степени, означает, что убыль свободных атомов на поверхности связана преимущественно с их поверхностной рекомбинацией, а не с захватом на ступеньках роста. Действительно, положив в уравнении (1) $k_{\text{at}} \approx 0$, для количества атомов на поверхности получаем $n_{\text{at}} \approx \sqrt{I_{\text{at}}/a}$. Тогда поток атомов на ступеньки роста равен $k_{\text{at}} \sqrt{I_{\text{at}}/a}$. Учитывая, что $n_{\text{mol}} \approx I_{\text{at}}/2$, для концентрации атомов в образце при малых C_{at} имеем

$$C_{\text{at}} \approx \frac{k_{\text{at}} \sqrt{I_{\text{at}}/a}}{I_{\text{at}}/2} = \frac{2}{\sqrt{I_{\text{at}} a / k_{\text{at}}^2}} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{I'_{\text{at}}}},$$

т.е. соотношение (6).

На рис. 1 сплошной линией представлена аппроксимация экспериментальной зависимости $(\Delta H)_L$ как функции c_{N_2} (точки на рисунке) степенной функцией $(\Delta H)_L = X_1 (c_{N_2})^{X_2}$. Показатель степени действительно оказался близок к $-0,5$ (см. (7)): $X_2 = -0,44$. Интересно, что этот вывод подтверждается данными о времени спин-решеточной релаксации и при

меньших разбавлениях молекулярного азота гелием. Так, в разд. 2 показано, что при уменьшении c_{N_2} в 100 раз время T_1 уменьшается в 9 раз, что соответствует увеличению концентрации атомов на порядок. Из формулы (6) и по экспериментальным значениям ширины линий мы можем определить величину I'_{at} для концентрации молекулярного азота в смеси $c_{N_2} = 1\%$, использованной в описанных выше экспериментах с изменением интенсивности разряда. В результате получаем $I'_{at}(1\%) = 5,5 \cdot 10^7$. В таких экспериментах (рис. 2) увеличение потока атомов на подложку за счет увеличения интенсивности разряда приводит к росту концентрации атомов в образце, что противоположно зависимости, представленной формулой (6), описывающей эксперименты, в которых поток атомов из разряда рос за счет увеличения концентрации молекулярного азота в гелии. Такое различие объясняется следующим образом. В экспериментах с разрядом, меняющимся по интенсивности, мы имеем дело с неполной диссоциацией молекулярного азота в разряде. Тогда, используя формулу (4), в качестве потока матричного газа I_{mat} возьмем поток непродиссоциировавшего N_2 . Очевидно, что величина $I'_{at} + 2I'_{mat} = B$ в этом случае (при неизменном c_{N_2} и потоке газа через разряд) будет константой, т.е. величиной, не зависящей от интенсивности разряда. Это означает, что при $c_{N_2} = 1\%$ при любой интенсивности разряда $B(1\%) = 5,5 \cdot 10^7$. Выражение для величины A , входящей в формулу (4), перепишем в следующем виде:

$$A = \frac{B}{\sqrt{1 + 2I'_{at}}} \left(\frac{B + \sqrt{1 + 2I'_{at}} - 1}{B - \sqrt{1 + 2I'_{at}} + 1} \right)^6,$$

или, учитывая неравенства $B \gg 1$, $B \gg \sqrt{I'_{at}}$, $A \approx B / \sqrt{2I'_{at}}$. Подставив это значение в формулу (5), получаем

$$C_{at} \approx \frac{2\sqrt{2}}{B} \sqrt{I'_{at}}. \quad (8)$$

Таким образом, зависимость концентрации атомов в образце от их потока на поверхность в случае изменения потока атомов за счет изменения интенсивности разряда (рис. 2) действительно противоположна той, которую дает формула (6), описывающая эксперимент с изменением концентрации молекулярного азота в гелии (рис. 1). К сожалению, не зная закона роста степени диссоциации при увеличении интенсивности разряда, количественно проверить

выражение (8) по экспериментальным точкам (рис. 2) не представляется возможным, поэтому удовлетворимся качественным совпадением.

4. Адекватность модели матричной изоляции атомов и некоторые численные оценки

Из результатов, представленных в разд. 2 и 3, следует вывод о том, что определяющее влияние на концентрацию захваченных атомов в наших экспериментах при малых потоках молекулярной составляющей на поверхность осаждения оказывает их поверхностная рекомбинация, происходящая в результате диффузии атомов по поверхности.

Определяемая по экспериментальной ширине линий ЭПР безразмерная величина I'_{at} (формула (6) и рис. 1) представляет собой поток атомов к подложке, нормированный на отношение

$$q = 0,5/at_{at}^2. \quad (9)$$

Поскольку поток атомов на поверхность при полной диссоциации азота в разряде может быть оценен по расходу газа, регистрировавшемуся в эксперименте, мы можем получить экспериментальное значение этого отношения.

При определении q мы использовали данные для концентрации N_2 в смеси N_2 -He, равной 10^{-3} . Так, $I'_{at}(0,1\%) = 10^7$, а поток атомов на подложку $I_{at} = 5 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$, следовательно, $q_{exp} = 5 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$. Оценим теперь величины, входящие в выражение для q в (9). Поскольку мы рассматриваем процессы на поверхности, задача является двумерной. При оценке a разумно предположить сечение рекомбинации равным по порядку величины удвоенному межъядерному расстоянию в молекуле азота $2l_{N_2}$. Двигаясь по поверхности, атом перескакивает из одной потенциальной ямы в другую с частотой прыжков ν . Обозначив параметр решетки через l_{lat} , для средней скорости движения атома по поверхности получаем следующее выражение: $V_{dif} = \nu l_{lat}$. Следовательно, для константы a (уравнение (1)) имеем $a \approx 2l_{N_2} l_{lat} \nu / S_{sub}$, где S_{sub} — площадь подложки. Порядок времени жизни свободного атома на поверхности относительно захвата его на ступеньке роста t_{at} определяется временем его диффузии по поверхности, необходимым для перемещения на расстояние порядка размера микрокристалла L_{cr} . В модели случайных блужданий величина смещения атома из заданной точки за некоторое время пропорциональна корню квадратному из числа прыжков за это время, поэтому

$L_{cr} \approx l_{lat} \sqrt{t_{at} \nu}$, отсюда $t_{at} \approx (1/\nu)(L_{cr}/l_{lat})^2$. Подставив полученные выражения для a и t_{at} в соотношение (9) и принимая $q = q_{exp} = 5 \cdot 10^6$, оценим время между двумя последовательными прыжками τ_{jump} , которое является величиной, обратной частоте прыжков ν :

$$\frac{1}{\nu} \approx \frac{10^{-7} S_{sub} l_{lat}^3}{2 l_{N_2} L_{cr}^4} \quad (10)$$

С другой стороны, время τ_{jump} может быть выражено через энергию активации поверхностной диффузии E_{surf} :

$$\tau_{jump} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{surf}}{kT}\right), \quad (11)$$

где $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с. Оценим эту энергию активации, используя соотношения (10) и (11). В эти выражения входят величины $S_{sub} = 1 \text{ см}^2$, $l_{lat} = 4,0 \text{ \AA}$, $l_{N_2} = 1,1 \text{ \AA}$, $T = 2,5 \text{ К}$, а размер кристаллита порядка $0,1 \text{ мкм}$. Действительно, в [3] приведены значения L_{cr} для различных кристаллов и, в частности, для твердого Ag, для которого среднее значение L_{cr} при температуре конденсации $6,0 \text{ К}$ равно 60 нм . На размер кристаллитов при заданной температуре определяющее влияние оказывает теплота сублимации Q_{sub} , значения которой близки для Ag и N_2 : $Q_{sub}^{N_2} = 250 \text{ Дж/г}$, $Q_{sub}^{Ag} = 200 \text{ Дж/г}$ [4]. Размеры кристаллитов порядка $0,1 \text{ мкм}$ в пленках твердого водорода, полученных медленным осаждением (со скоростью порядка 1 ммоль/ч и меньше), отмечены в работе [5]. В результате из соотношений (10) и (11) получаем $E_{surf}(N-N_2)_{est1} \approx 66 \text{ К}$. Однако возможен и другой механизм потери атомов — рекомбинация захваченных поверхностью кристалла, но еще не термализованных атомов, которые мигрируют вдоль поверхности, постепенно теряя свою избыточную кинетическую энергию. Величина $E_{surf}(N-N_2)_{est1} \approx 66 \text{ К}$ получена нами в предположении только активационного механизма диффузии атомов N по поверхности матрицы N_2 . Если бы полученная таким образом величина оказалась существенно меньше, чем оценка, которую следует ожидать исходя из известных экспериментальных или теоретических данных, то это означало бы, что существенный вклад в рекомбинацию вносит диффузия нетермализованных атомов.

Оценим величину $E_{surf}(N-N_2)$ другим способом, опираясь на известные из литературы данные. Так, известно, что для молекул водорода на поверхности твердого N_2 экспериментальное значение энергии активации поверхностной

диффузии равно 23 К [6]. Энергия активации поверхностной диффузии частицы пропорциональна ее энергии адсорбции на поверхности кристалла, которая пропорциональна (в первом приближении) произведению поляризуемостей частицы матрицы и адсорбированной частицы. Такое рассмотрение дает нам возможность грубой оценки энергии активации поверхностной диффузии для N на N_2 , исходя из экспериментального значения $E_{surf}(H_2-N_2) = 23 \text{ К}$ и поляризуемостей $\alpha(N) = 7,5a_0^3$; $\alpha(H_2) = 5,178a_0^3$; $\alpha(N_2) = 11,74a_0^3$, здесь a_0 — борковский радиус. В результате получаем следующую оценку: $E_{surf}(N-N_2)_{est2} \approx 76 \text{ К}$. Эта оценка, скорее всего, несколько занижена, так как при переходе от водорода к азоту необходимо учесть не только изменение поляризуемости, но и существенное увеличение массы как адсорбированной частицы, так и молекул матрицы, что, очевидно, должно привести к увеличению $E_{surf}(N-N_2)_{est2}$. Таким образом, мы можем полагать, что заметная доля молекул азота образуется в результате поверхностной рекомбинации еще не термализованных атомов.

5. О предельных концентрациях матрично изолированных атомов

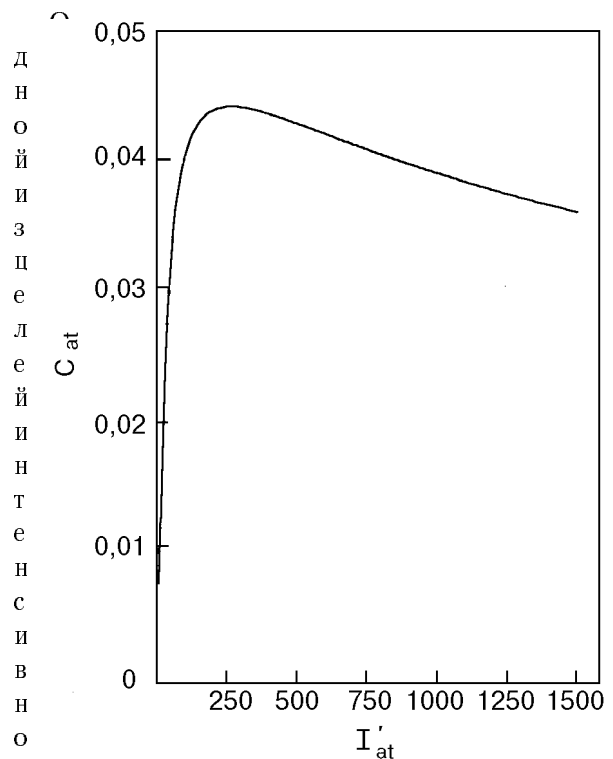


Рис. 3. Расчетная зависимость концентрации атомов азота в матрице N_2 от нормированного потока на подложку при полной диссоциации азота в разряде. Здесь $I'_{at} = 2I_{at} a / k_{at}^2$ — безразмерная величина, пропорциональная потоку I_{at} атомов на подложку.

ития исследований по матричной изоляции свободных радикалов является накопление больших концентраций радикалов как для исследования фундаментальных процессов в системах с большой плотностью неспаренных спинов, так и для создания новых видов топлива [7–10]. Существующие теории оценки максимально возможных концентраций матрично изолированных атомов, как статистические, основанные на подсчете способов размещения частиц, образующих матрицу, так и динамические, в которых величина предельной концентрации радикалов определялась началом цепной реакции рекомбинации в образце, не учитывают рекомбинацию при диффузии атомов на поверхности образца. В то же время результаты настоящей работы показывают, что этот канал уменьшения концентрации матрично изолированных атомов очень существен. Формула (4) позволяет построить зависимость концентрации от величины l'_{at} , т.е. от потока атомов на поверхность образца, нормированного на отношение $q = 0,5/a l_{\text{at}}^2$. На рис. 3 представлена эта теоретически рассчитанная зависимость для условий, когда дополнительный матричный газ не подается. На рисунке видно, что при постоянном q существует такое значение потока, при котором концентрация атомов в образце достигает максимума, равного примерно 4,5%. Причина возможного существования такого максимума заключается в постепенном переходе (при уменьшении потока атомов на поверхность) от рекомбинации свободно движущихся на поверхности атомов к рекомбинации их преимущественно после захвата на ступеньках роста. Для достижения этого максимума необходимо уменьшить поток атомов на поверхность образца в $3 \cdot 10^4$ раз по сравнению с минимальным в настоящем эксперименте. Если добиваться этого только за счет уменьшения концентрации молекулярного азота в гелии, то эта концентрация должна быть меньше $10^{-5}\%$, что трудно достижимо, так как такое условие предполагает чрезвычайно высокую чистоту газов. Можно было бы попытаться уменьшать как поток газа через разряд, так и содержание примеси N_2 в He. Очевидно, что к росту концентрации захваченных атомов должно привести также понижение температуры подложки, что «замораживает» подвижность термализованных атомов, и уменьшение температуры газа ($\text{N}:\text{He}$), подаваемого к подложке, так как уменьшается диффузионный пробег нетермализованных атомов. Анализ

формулы (4) также показывает, что подача к подложке дополнительного матричного газа не приводит к увеличению максимальной возможной концентрации атомов в образце.

Из представленного в этом разделе рассмотрения ясно, что при теоретической оценке предельной концентрации захваченных в матрице атомов следует учитывать поверхностную рекомбинацию.

6. Заключение

В настоящей работе измерены ширины линий ЭПР атомов азота, захваченных из газового разряда в твердом N_2 при различных значениях потока атомов на поверхность образца. Обнаружено, что концентрация атомов в образце обратно пропорциональна корню квадратному из потока атомов на поверхность при постоянных параметрах разряда, а при постоянном потоке увеличивается, достигая насыщения, при увеличивающейся интенсивности разряда. Зависимость концентрации матрично изолированных атомов от потока атомов на поверхность объяснена гибелью атомов за счет поверхностной рекомбинации, а зависимость от интенсивности разряда — изменением степени диссоциации молекулярного азота в разряде. Показано, что поверхностная рекомбинация ограничивает предельную концентрацию N в N_2 (~ 4%) при осаждении продуктов газового разряда на холодную поверхность.

Один из авторов (Ю. А. Дмитриев) выражает признательность А. Э. Килюп за внимание к работе и поддержку.

1. R. A. Zhitnikov and Yu. A. Dmitriev, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 2727 (1994).
2. Я. С. Лебедев, В. И. Муромцев, *ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов*, Химия, Москва (1972).
3. Р. Хэфер, *Криовакуумная техника*, Энергоатомиздат, Москва (1983).
4. М. П. Малков, *Справочник по физико-техническим основам криогеники*, Энергоатомиздат, Москва (1985).
5. S. Tam, M. Macler, and M. E. Fajardo, *J. Chem. Phys.* **106**, 8955 (1997).
6. U. Albrecht, R. Conradt, S. Heminghaus, and P. Leiderer, *ФНТ* **22**, 158 (1996).
7. Е. Б. Гордон, А. А. Пельменев, О. Ф. Пугачев, В. В. Хмеленко, *ДАН* **280**, 1174 (1985).
8. G. W. Collins, J. R. Maienschein, E. R. Mapoles, R. T. Tsugawa, E. M. Fearon, P. C. Souers, J. R. Gaines, and P. A. Fedders, *Phys. Rev.* **B48**, 12620 (1993).
9. A. T. Pritt, Jr., N. Presser, and R. R. Herm, *Journal of Propulsion and Power* **9**, 714 (1993).
10. M. E. Fajardo, S. Tam, T. L. Thompson, and M. Cordonnier, *Chem. Phys.* **189**, 351 (1994).

Study of the matrix isolation of nitrogen atoms in solid N₂

Yu. A. Dmitriev and R. A. Zhitnikov

The process of matrix isolation of nitrogen atoms in solid N₂ by condensing from the gas phase is studied. In order that the flow rate of nitrogen atoms and molecules onto a sample may be varied in wide limits, we use N₂-He mixtures of different compositions which are passed through the gas discharge zone. It is found that the ESR linewidth of N in N₂ increases with decreasing the nitrogen flow rate from the gas discharge onto the substrate. The rise in the linewidth is elucidated to be due to the

rise in the atomic nitrogen concentration in the matrix which extends the dipole-dipole interaction between the atoms. We find out that the governing factor in the concentration rise of the matrix isolated atoms is a decline in the atom recombination taking place as they diffuse over the sample surface. The decline is resulted from the decrease in the atomic surface density. With a constant atomic flow rate from the gas discharge, the atomic concentration in the matrix is found to increase, reaching the saturation point, with increasing gas discharge intensity. The dependence of the concentration on the gas discharge intensity is attributed to the change of the degree molecular nitrogen of dissociation in the gas discharge.